

第 37 回国際化学オリンピック準備問題集

実験問題の部

---- 目次 ----

	ページ
問題 2 8 未知固体試料の同定	2
問題 2 9 未知試料溶液の同定 () スポット試験	4
問題 3 0 未知試料溶液の同定(II) 電気分解によるスポット試験	6
問題 3 1 ビタミン C 錠中のアスコルビン酸の定量	8
問題 3 2 平衡定数の決定	11
問題 3 3 アセチルサリチル酸 (アスピリン) の合成	13
問題 3 4 アスピリン錠の分析	14
問題 3 5 (±)- α -メチルベンジルアミンの光学分割と光学純度の決定	16

この問題集は、2005 年 2 月 1 日、主催国台湾から出題された英文問題集を日本語に翻訳したものです。短期間のうちに日本語版を完成し公開することが可能であったのは次に示す、国際化学オリンピック委員会委員および化学オリンピックの主旨を理解、ご賛同いただき、快くご協力をいただいた先生方の努力によるものであります。

翻訳担当者

加賀谷重浩 (富山大学工学部)
野田良彦 (仙台三高)
渡部智博 (立教新座中高)
上野幸彦 (早稲田本庄高等学院)
町田 茂 (東京高専物質科学科)
竹内大介 (東京工業大学資源化学研究所)
山内辰治 (立教新座中高)
森 敦紀 (東京工業大学資源化学研究所)

翻訳の点検および実験の検証

工藤一秋 (東京大学生産技術研究所)
岩藤英司 (東京学芸大学付属高)

問題 28： 未知固体試料の同定（加賀谷）

実験台上に，A01 から A12 まで番号のつけられたサンプル瓶に入った 12 の未知固体試料がある。それぞれのサンプル瓶には，1 種の純粋な化合物の結晶あるいは粉末約 100 mg が入っている。未知試料はそれぞれ以下のいずれかである：

NaCl CdSO₄ Pb(NO₃)₂ Ba(OH)₂ Na₂S₂O₃

BaCl₂ FeSO₄ KI NaHCO₃ NH₄SCN

注意： (1) 重複した未知試料が 2 つある。
 (2) 結晶の水和水は上記の化学式では省略されている。

また実験台上には空滴瓶が 14 個，空のサンプル瓶が 12 個，12 本のかき混ぜ棒，そして以下の試薬が入った 5 つの滴瓶が置いてある：

0.1 M AgNO₃ 3% H₂O₂ 0.1 M Na₂S

1 M HCl 0.01% フェノールフタレイン

手順：

1. 薬さじを使って各未知試料約 20 mg を別々の空サンプル瓶に入れ，それらに蒸留水約 1 mL を加えて水溶液としなさい。そして，それぞれどの未知試料の水溶液かわかるようにラベルを貼りなさい。
2. 与えられている 5 つの試薬を未知試料水溶液に滴下したときの反応や未知試料水溶液を他の未知試料水溶液に滴下したときの反応を観察し，それらをもとに各未知試料を同定しなさい。

注意： (1) この実験問題はスポット試験の一種である。操作は与えられているパレット上または白色紙上で行う。
 (2) 観察結果を確認し解答用紙の空欄に解答を記入しなさい。

<u>化合物</u>	<u>試料番号</u>	<u>化合物</u>	<u>試料番号</u>	<u>化合物</u>	<u>試料番号</u>
KI	_____	BaCl ₂	_____	Na ₂ S ₂ O ₃	_____
NaCl	_____	FeSO ₄	_____	NH ₄ SCN	_____
Pb(NO ₃) ₂	_____	CdSO ₄	_____	NaHCO ₃	_____
Ba(OH) ₂	_____				

問題 29：未知試料溶液の同定（ ） スポット試験（野田）

- 1 これはスポット試験を用いた実験練習問題としては優れたものです。
- 2 ビニール袋の中には X01 から X12 とラベルが貼られた滴瓶があり、それには 12 の未知試料が入っている。1 mL の滴瓶中には単一化合物の 0.1 M 水溶液が含まれている。化合物の一覧表は解答用紙に示してある。袋の中にはその他にフェノールフタレインの入った滴瓶 1 個、空の滴瓶 2 個、反应用パレット、かき混ぜ棒、蒸留水の入った洗瓶、ポケットティッシュが実験用に用意されている。
- 3 与えられた試薬と未知試料とを互いに反応させて未知試料の同定を行い、解答用紙に試料番号で記入すること。

注意： (1) 重複している試料が 3 つある。

(2) 試料の容量はそれぞれ約 0.6 mL である。それ以上の試料をもらうことは出来ない。

(3) それぞれの試料の同定が正解ならば 8 点与えられ、不正解ならば 2 点減点となる。

化合物	試料番号	化合物	試料番号	化合物	試料番号
NaCl	_____	AgNO ₃	_____	KI	_____
HCl	_____	Pb(NO ₃) ₂	_____	BaCl ₂	_____
H ₂ SO ₄	_____	Na ₂ CO ₃	_____	NaOH	_____

質問

29-1 この実験で H₂SO₄ の試料をどうやって見つけたか

29-2 この実験で H₂SO₄ 水溶液をどうやって確認したか

問題 3 0 未知試料溶液の同定(II) 電気分解によるスポット試験 (渡部)

試薬と器具

酸塩基指示薬	1	簡易電気分解装置	1
プロモチモールブルー	1	かき混ぜ棒	2
蒸留水	1	ティッシュペーパー	1
未知試料	10		

- 10種類の未知試料をデータシートに示す。
- 簡易電気分解装置を図1に示す。
- 10種類の未知試料の同定せよ(試料番号: X01~X10)

注意

- (1) 未知溶液中の化合物は、解答用紙に記載してある。
- (2) それぞれの未知試料には一種類の化合物だけが入っている。
- (3) それぞれの未知溶液の濃度は、約 0.1 mol/L である。
- (4) 解答用紙の空欄に、答え(コード番号)を書きなさい。

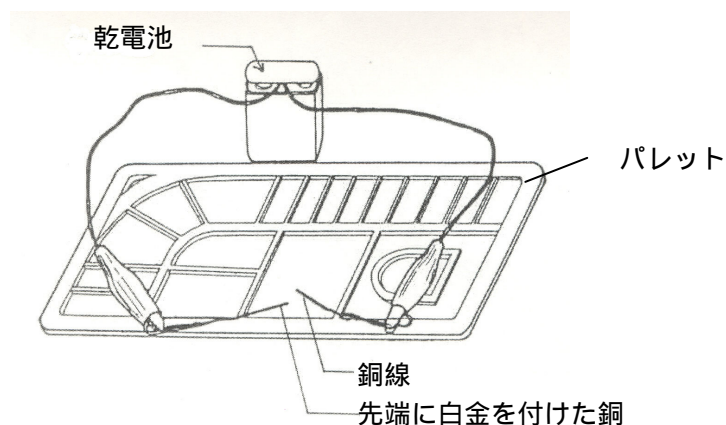


図1 簡易電気分解装置

<u>化合物</u>	<u>試料番号</u>	<u>化合物</u>	<u>試料番号</u>	<u>化合物</u>	<u>試料番号</u>
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	_____	Na_2S	_____	H_2SO_4	_____
KI	_____	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	_____	NaOH	_____
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	_____	HCl	_____	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	_____
NaCl	_____				

問題 3 1 ビタミン C 錠中のアスコルビン酸の定量 (上野)

市販されているビタミン C 錠の主成分はアスコルビン酸 ($\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$, FW = 176.12) である。アスコルビン酸は酸であるとともに還元剤でもあるので、酸塩基滴定でも酸化還元滴定でも定量することができる。

この実験の前半はビタミン C 錠中のアスコルビン酸の量を酸塩基滴定により決定する。後半では酸化還元滴定によりアスコルビン酸の量を決定する。

評価は実験結果の精度に基づき決定する。配点は酸塩基滴定について 30%、酸化還元滴定について 60%、これらの結果の比較により 10%である。

実験を開始する前に薬品と器具をチェックせよ

薬品類	器具類
NaOH 溶液 (濃度はラベルに示してある)	メスシリンダー 10 mL x 1 100 mL x 1
チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液 (濃度はラベルに示してある)	ビーカ
ヨウ素溶液 (0.01 M)	250 mL x 2
指示薬	三角フラスコ
フェノールフタレイン溶液	125 mL x 4 250 mL x 2
メチルレッド溶液	ろ紙 x 10 薬包紙 x 10
デンプン溶液	乳鉢, 乳棒 1 セット ビュレット (ビュレットはさみ付き) x 2 ビュレットブラシ x 1 メスフラスコ, 100 mL x 1 スパチュラ x 1 ロート x 1 メスピペット (20 mL) / 安全ピペッター 1 セット パストゥールピペット (滴下用) x 6 ブラシ x 1

実験操作：

ビタミン C 錠を水にとかず。必要であればろ過する。最終的に全量が 100 mLになるようにする。

パート 1：酸塩基滴定

1-1 この溶液 10 mLをピペットにより三角フラスコに入れる。適切な指示薬を加え、滴定を行う。

1-2 この滴定を合計で3回繰り返す。

パート 2：酸化還元滴定

2-1 チオ硫酸塩の標準溶液による与えられたヨウ素溶液の濃度決定する。

2-1-1 このヨウ素溶液 20mLをピペットにより三角フラスコに入れ、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準溶液により滴定を行う。デンプンを指示薬とせよ。

2-1-2 この滴定を合計で3回繰り返す。

2-2 アスコルビン酸の定量

2-2-1 ビタミンC溶液 10 mLをピペットにより三角フラスコに入れ、指示薬のデンプン溶液を数滴加え、ヨウ素溶液により滴定を行う。

2-2-2 この滴定を合計で3回行う。

データのまとめ

31-1 酸塩基滴定

1回目 ビタミンC 溶液 _____ mL ; 要した NaOH 溶液 _____ mL

2回目 ビタミンC 溶液 _____ mL ; 要した NaOH 溶液 _____ mL

3回目 ビタミンC 溶液 _____ mL ; 要した NaOH 溶液 _____ mL

31-2 酸化還元滴定

31-2-1 ヨウ素溶液の濃度決定

1回目 ヨウ素溶液 _____ mL ; 要した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 _____ mL

2回目 ヨウ素溶液 _____ mL ; 要した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 _____ mL

3回目 ヨウ素溶液 _____ mL ; 要した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 _____ mL

31-2-2 アスコルビン酸の濃度決定

1回目 ビタミンC 溶液 _____ mL ; 要したヨウ素溶液 _____ mL

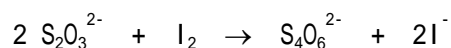
2回目 ビタミンC 溶液 _____ mL ; 要したヨウ素溶液 _____ mL

3回目 ビタミンC 溶液 _____ mL ; 要したヨウ素溶液 _____ mL

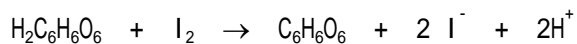
質問

31-1 アスコルビン酸が1価の酸であるとして、酸塩基滴定の結果からビタミン C 錠1個に含まれるアスコルビン酸の量を計算せよ。

31-2 I_2 と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の反応が次のようであるとしてヨウ素溶液の濃度を計算せよ。



31-3 アスコルビン酸と I_2 の反応が次のようであるとして、



ビタミン C 錠1個に含まれるアスコルビン酸の量を計算せよ。

31-4 これら2通りの滴定法の利点と欠点を比較して説明せよ。

問題 3 2 : 平衡定数の決定 (町田)

平衡定数は化学反応の重要な特性であり、反応の方向を示すものである。各反応種の濃度は平衡定数から計算することができる。 $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ 型の反応では、平衡定数 K_{eq} は $([C]_{eq}^c [D]_{eq}^d) / ([A]_{eq}^a [B]_{eq}^b)$ で与えられる。もし平衡時におけるすべての反応種の濃度が既知ならば、 K_{eq} はこの式により簡単に計算できる。一旦 K_{eq} が決まれば、与えられた初期条件から平衡時の濃度を計算することが可能である。

この実験の目的は、 $Fe(NO_3)_3$ と $KSCN$ の反応における K_{eq} を推定することである。反応剤 $Fe(NO_3)_3$ と $KSCN$ は、各々 20 mL の 0.1 M 溶液として供給される。その際に、反応生成物が入った 3 本の試験管も渡されるが、各試験管の反応生成物の濃度はわかっており、それぞれ、1 が 3.214×10^{-3} M、2 が 1.360×10^{-3} M、3 が 1.375×10^{-4} M である。これらの標準溶液は、熱量測定のための参照試料として用いられるものである。

与えられた試薬を用いて $Fe(NO_3)_3$ と $KSCN$ の反応の K_{eq} を決定するための実験を設計しなさい。そして、下に示すような表にデータをまとめなさい。

反応剤の初期濃度		反応剤の平衡濃度		反応生成物の濃度	反応の平衡定数
$Fe(NO_3)_3$	$KSCN$	$Fe(NO_3)_3$	$KSCN$		K_{eq}
				熱量測定から	

始める前に実験の設計を注意深くすること。要請すれば追加の試薬を監督者からもらうことができるが、追加の試薬毎に 5 ポイントが減点される。この実験の点数は、主として結果の正確さに基づいて与えられる。

試薬以外にも、実験台の上に以下に挙げる備品もまた与えられている。

- 1 . 紙 3 枚
- 2 . キムワイブ 1 箱
- 3 . ラベル
- 4 . 試験管 (20 本) と試験管立て
- 5 . 安全球 × 1
- 6 . ゴム球 × 4
- 7 . ピペット × 4
- 8 . ガラス棒 × 2
- 9 . 試験管ブラシ (薄手と厚手 各 1)
- 1 0 . 洗瓶 × 1
- 1 1 . 定規 (15 cm) × 1
- 1 2 . ビーカー 100 mL × 2
250 mL × 2
500 mL × 2
- 1 3 . メスシリンダー 10 mL × 1
25 mL × 1
- 1 4 . 容量フラスコ 25 mL × 2
- 1 5 . 三角フラスコ 100 mL × 4
- 1 6 . ビュレット 5 mL × 2
1 mL × 2

質問

32-1 平衡の化学反応式を書け。

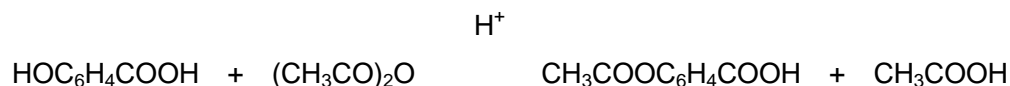
32-2 この反応の平衡定数はどのように記述されるか？

32-3 あなたのデータシートから計算される K_{eq} の値はいくつか？

問題 3 3 : アセチルサリチル酸 (アスピリン) の合成 (竹内)

アミノ基やヒドロキシル基を有する化合物のアセチル化には、通常塩化アセチルや無水酢酸が用いられる。反応には、ピリジンや硫酸のような触媒が用いられる。

アスピリンはサリチル酸と無水酢酸との反応により得られる。この反応には触媒として硫酸がよく用いられる。



合成法 :

125 mL の三角フラスコに、サリチル酸 (3.5 g)、無水酢酸 (3.5 mL・密度 : 1.08 g/mL) および濃硫酸 (5 滴) を入れる。(多少発熱する場合がある) フラスコを湯浴で加熱し、5 分間攪拌する。この段階で固体は完全に溶解する。

フラスコを湯浴から出し、15 mL の氷水を加える。フラスコを冷やし、生成物を結晶化させる。現れた結晶を吸引ろ過により分離する。

得られた結晶を 125 mL の三角フラスコに移し、8 mL のエタノールを加える。水浴を用い、固体が溶解するまでフラスコを温める。フラスコを水浴から出して口を覆い、室温まで冷やす。現れた針状結晶を吸引ろ過で分離する。結晶を冷水で洗浄し、さらに十分乾燥させる。

結晶の重さを量り、この実験での収率を計算する。さらに生成物の融点を測定する。

質問

33-1 氷水を加える目的は何か？

33-2 なぜ結晶を水で洗浄する必要があるのか？

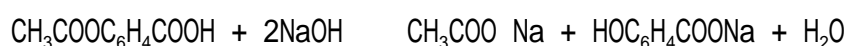
33-3 この反応での収率を計算せよ。

33-4 この実験で合成したアスピリンの融点は何度か？

問題 34: アスピリン錠の分析 (山内)

さまざまな理由により、家庭用に販売される化学品は、フィラーと呼ばれる不活性な物質を加えて"希釈"されています。医薬品の場合は、正しい服用量を適切なサイズの錠剤にするために、このことがおこなわれます。たとえば、アスピリン(アセチルサリチル酸)の場合も、医薬品製造の過程でフィラーが加えられることがあります。この実験の目的は、簡単に手に入る錠剤中のアスピリンの含有量(%)を測定することです。

アスピリンすなわちアセチルサリチル酸は、酢酸(CH₃COOH)とサリチル酸(HOC₆H₄COOH)との反応の生成物と考えられます。水酸化ナトリウム水溶液を加えることによってアスピリンは加水分解され、ふたつの酸は同時に中和されます。



この反応で NaOH 水溶液が過剰に使われたとすると、H₂SO₄ を用いた逆滴定によりその過剰分を測定することができます。しかし、この滴定で使われる H₂SO₄ が、塩基性の陰イオンを含む酢酸ナトリウムやサリチル酸ナトリウムと反応しないことが不可欠です。このことは、指示薬としてフェノールレッド(変色域 6.8-8.4)かフェノールフタレイン(変色域 8.3-10.0)を用いることによって回避できます。

操作：

アスピリン錠を約 1.5 g 正確に計りとる。錠剤の数と質量を記録する。

その錠剤を、150 mL のコニカルビーカーにいれる。そこに、慎重に調整された NaOH 水溶液を 25 mL と、さらにほぼ同体積の水を加える。上記の化学反応式にしたがってアセチルサリチル酸を加水分解するために、およそ 10 分間おだやかに加熱する。その後、コニカルビーカーに流水をかけて内容物を冷やし、その内容物を 250 mL のメスフラスコに残さずすべて移す。コニカルビーカーを数回水ですすぎ、そのすすいだ液体もメスフラスコの中に加える。メスフラスコの標線まで水を入れ、良く振り混ぜる。

メスフラスコで希釈した溶液のうち、25 mL をきれいなコニカルビーカーに移し取る。

それを、フェノールレッドもしくはフェノールフタレインを指示薬として、0.05 M H₂SO₄ を用いて滴定する。酸の正確なモル濃度と、実験で得られた滴定量を記録する。安定した結果がでるまで繰り返し実験をする。滴定量の平均値を求める。

ホールピペットとメスフラスコを用いて、1 M NaOH 水溶液の一部を 0.1M に希釈する。そのうち 25 mL をとり、0.05 M H₂SO₄ で、この前の実験と同じ指示薬を用いて滴定する。

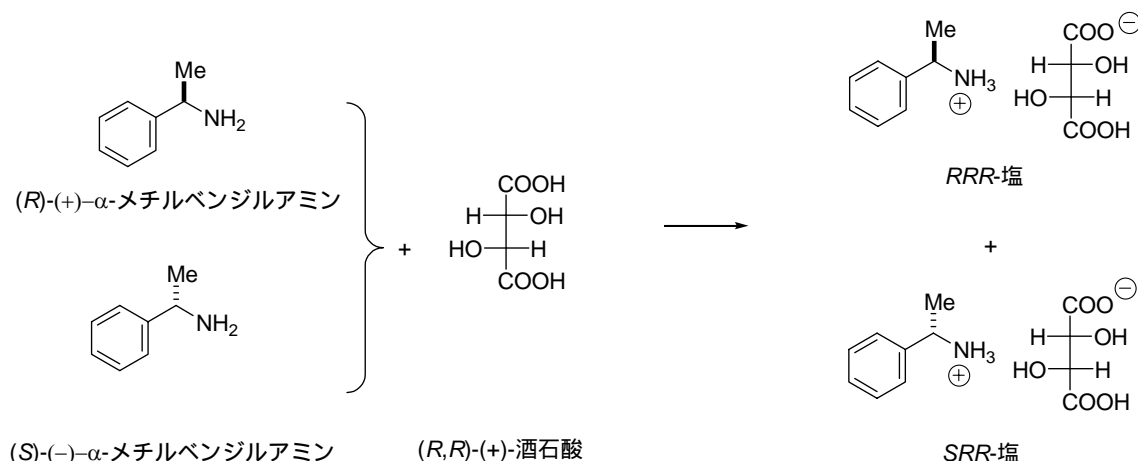
質問

- 34-1 コニカルビーカーの内容物を冷やす理由を答えなさい。
- 34-2 メスフラスコに移し替えた内容物に水を加えて良く振り混ぜる理由を答えなさい。
- 34-3 ホールピペットは、最初に何を用いてすすぎますか？
- 34-4 コニカルビーカー（メスフラスコ？）は、何を用いてすすぎますか？
- 34-5 NaOH 水溶液を希釈する理由を答えなさい。
- 34-6 酸の滴定量を記録しなさい。そして、もともとの NaOH 水溶液のモル濃度を求めなさい。計算過程もすべて記しなさい。
- 34-7 試料のアスピリンに加えた NaOH の物質量を求めなさい。さらに、加水分解の過程で使われた NaOH の物質量を求めなさい。
- 34-8 滴定試料中のアセチルサリチル酸の物質量を求めなさい。
- 34-9 1 錠中のアセチルサリチル酸の質量を求め、パッケージに書かれている成分表と比べなさい。
- 34-10 実験におけるあなた自身の技術と仮説を分析しなさい。およそ重要だと思われる順に、この分析実験中に起こりうる失敗の原因を書き出しなさい。

問題 3 5 : (±)-α-メチルベンジルアミンの光学分割と光学純度の決定 (森)

ラセミ体をそれぞれの鏡像異性体に分割する古くからの方法として、光学的に純粋な天然物を用いて分割剤と化学的に結合させる方法がある。ラセミ体の二つの鏡像異性体が光学的に純粋である分割剤と結合を形成して二つのジアステレオマーを形成する。ジアステレオマーは分離することができ、それから分割剤を鏡像異性体から切断できる。化合物の光学純度はその化合物の旋光度の値を光学的に純粋なエナンチオマーの旋光度で割ることにより求めることができる。

α-メチルベンジルアミンのラセミ体混合物は (R,R)-(+)-酒石酸で容易に分割できる。(S)-(-)-α-メチルベンジルアミンの (R,R)-(+)-酒石酸塩 (SRR 塩) は、そのジアステレオマーである (R)-(+)-α-メチルベンジルアミン (R,R)-(+)-酒石酸塩 (RRR-塩) よりも溶解度が低いので、SRR 塩は結晶化を起こしやすく、一方、RRR 塩は溶液のまま存在する。結晶をろ過して取り除き精製してから塩基で処理すると、(S)-(-)-α-メチルベンジルアミン が得られる。



実験操作と問題：

250 mL の三角フラスコに (R,R)-(+)-酒石酸 (7.8 g, 52.0 mmol) とメタノール (125 mL) を加える。混合物をホットプレート上でほとんど沸騰するくらいにまで加熱する。ラセミ体のα-メチルベンジルアミン (6.25 g, 51.6 mmol) をゆっくりと5分間かけて加える(注意！この混合物は非常に泡立ちがよく吹きこぼれやすい)。フラスコに栓をして一夜静置する。(18時間)プリズム状の結晶が生成することが鏡像異性体が完全に分割されていることを示している。一方、純粋でない異性体があるときには針状の結晶が生成する。針状結晶がでたときには注意深く加熱して溶解させ、ゆっくりと冷却することにより再び結晶化が起こる。プリズム状の結晶を種として加えることにより再結晶させてもよい。

結晶をプフナー漏斗を用いてろ過し、冷メタノールを用いて何回か洗う。前もって重さを測っておいた三角フラスコ (50 mL) に結晶を移し、窒素ガスを吹きつけて脱気する。乾燥した結晶を

秤量し収量を計算する。フラスコ内の結晶に水 (25 mL) を加え、次に 50% 水酸化ナトリウム水溶液 (4 mL) をゆっくりと加える。この混合物を 10 mL の塩化メチレンにより分液ロートで 3 回抽出する。抽出した有機層を集めフラスコに入れ、無水硫酸ナトリウム (1.0 g) を加えて約 10 分間乾燥する。乾燥した溶液をデカンテーション (= 硫酸ナトリウムが入らないように上手に傾けて液体だけに移すこと) により丸底フラスコ (50 mL) に移し、塩化メチレンをロータリーエバポレーターを用いて留去する。残った α -メチルベンジルアミンを秤量し、収率を計算する。すべての操作はアミンを長時間空气中にさらさないように注意しておこなわねばならない。得られた α -メチルベンジルアミンを旋光計のセルに移し、旋光度を測定する。(S)-(-)- α -メチルベンジルアミンの旋光度の文献値は $[\alpha]_D^{23} = -40.3^\circ$ (neat) である (neat: 原液のまま溶液にしないという意味)。自分が光学分割した鏡像異性体の光学純度を計算せよ。